

실리콘이 첨가된 다이아몬드상 카본 필름의 트라이볼로지적 특성에 미치는 환경변화의 영향

양승호 · 공호성 · 이광렬* · 박세준* · 김대은**

한국과학기술연구원 트라이볼로지 연구센터

*한국과학기술연구원 박막기술연구센터

**연세대학교 기계공학과

Effect of Environment on the Tribological Behavior of Si-incorporated Diamond-like Carbon Films

Seung Ho Yang, Hosung Kong, Kwang-Ryeol Lee*, Sejun Park* and Dae Eun Kim**

Tribology Research Center, KIST

*Thin Film Technology Research Center, KIST

**Department of Mechanical Engineering, Yonsei University

Abstract – An experimental study was performed to discover the effect of environment on the tribological behavior of Si-incorporated diamond-like carbon(Si-DLC) film slid on a steel ball. The films were deposited on Si(100) wafers by a radio-frequency glow discharge of mixtures of benzene and dilute silane gases. Experiments using a ball-on-disk test-rig was performed in vacuum, dry air and ambient air conditions. It was observed that coefficient of friction decreased as the environment changed from vacuum, to dry air. Chemical analyses of debris suggested that low and stable friction is closely related to the formation of silicon-rich oxide debris and the rolling action.

Key Words – silicon, diamond-like carbon film, sliding testing, plasma-assisted chemical vapor deposition, wear particle agglomeration, environment.

1. 서 론

다이아몬드상 카본(DLC) 필름은 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성 그리고 화학적 안정성등 매우 우수한 특성을 갖고있는 박막재료이다[1]. 또한 DLC 필름은 매끈한 표면, 낮은 마찰계수를 보이므로 고체윤활 박막으로의 적용을 위한 연구가 활발히 진행 중이다[2]. 이러한 응용의 예로는 HDD(hard disk drive)나 VCR head drum의 보호막, 혹은 우주 항공용 베어링재료 코팅을 들 수 있다[3].

일반적으로 DLC필름의 마찰계수는 0.1-0.3 정도의 값을 보이는데 이는 경계윤활 조건에서 윤활유 사용시 나타나는 우수한 마찰계수의 수준이다[4].

그러나 DLC 필름이 코팅된 표면의 경우 그 트라이볼로지적 특성이 환경 조건에 따라 달라진다

는 사실이며 특히 습도변화에 민감하다고 알려져 있다[5,6].

최근, DLC 필름에 금속이나 실리콘 등 제 3의 물질을 첨가하여 그 환경의존성을 감소시켜 광범위한 환경에서 낮고 안정한 마찰 거동을 얻기 위한 연구가 지속적으로 시도되고 있으나 아직까지 체계적인 연구는 이루어지고 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 실리콘의 첨가가 DLC 필름의 트라이볼로지적인 특성에 미치는 영향과 그 환경의존성을 연구하기 위하여 여러 가지 환경조건에서 마찰 실험 및 분석을 실시하였으며 이를 트리보케미스트리(tribochemistry)의 관점에서 분석하기 위하여 DLC에 첨가된 실리콘의 량을 변화시킨 경우에 대하여 환경 변화의 영향을 고찰하였고 이를 분석을 통하여 검증하였다.

2. 실험방법

본 논문에서는 Si-DLC 디스크 시편의 표면의 일 방향 마찰 시 나타나는 마찰계수를 측정하였다. 실험은 ball-on-disk 조건, 상온에서 실시하였고, 실험 환경은 대기, 건조공기 및 진공의 3가지 조건에서 실시하였다.

사용된 실험용 볼은 Petrotest Instruments사의 강구 (AISI 52100, 0.5 inch diameter)를 사용하였다.

실리콘이 함유된 DLC 필름은 13.56 MHz를 사용하는 radio-frequency PACVD 장치를 사용하여 600 μm 두께의 (100)면을 갖는 p타입 실리콘 웨이퍼시편 위에 합성되었다. 준비된 실리콘 웨이퍼들은 일반적인 세척 공정을 거친 후, 아르곤 플라즈마를 사용하여 3.5 mTorr의 압력과 bias 전압 -400 V에서 세정 (cleaning)하였다. 필름합성에 사용된 합성가스로는 벤젠(C₆H₆)과 수소로 희석된 silane을 사용하였으며 이들의 혼합 가스를 이용하여 1 μm 두께의 Si-DLC 필름을 합성하였다. Table 1에 Si-DLC 박막의 합성 조건을 나타내었다.

Fig. 1에는 본 연구에 사용된 실험장치를 나타내었다. 본 실험장치는 인위적으로 진공 및 분위기 조절이 가능한 용기에서 실험을 실시할 수 있게 제작되

Table 1. Deposition conditions for Si-DLC thin film

Method	radio-frequency PACVD
Processing gas	C ₆ H ₆ +diluted SiH ₄
Deposition pressure	1.33 Pa
Bias voltage	-400 Vb
Diluted silane fraction	0-90%
Substrate	p-type (100) Si wafer

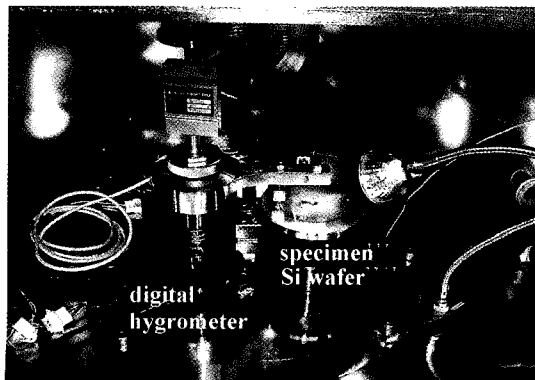


Fig. 1. A close-up view of the experimental setup.

었으며 부하 변동시 일정한 회전속도를 얻기 위하여 서보모터(servo motor)를 채용하였고 볼의 편심 발생 및 이에 따른 구름저항의 변화를 없애기 위하여 회전 관성 모멘트가 큰 상부시편 홀더를 사용하였다[7].

본 실험에서는 추에 의한 하중 부과 방식을 사용하였으며 윤활유를 완전히 제거한 조건에서 사용하였다.

마찰계수는 로드셀(최대하중 9.8 N)을 사용하여 측정하였다. 이때, 측정된 접선력(F_t)을 수직력(F_n)으로 나눈 값을 마찰계수로 사용하였다.

$$\text{마찰계수} = \frac{\text{접선력}}{\text{수직력}} = \frac{F_t}{F_n}$$

실험환경은 대기, 건조공기 및 진공조건에서 각각 실행하였으며 이때, 상대습도는 digital hygrometer (polymer thin film type)를 사용하여 측정하였다. 상세한 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

실험환경을 조절하지 않은 대기 중에서의 마찰 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 대기중에서 DLC 필름에 함유된 실리콘의 분율 증가는 마찰계수를 저감시키고 안정화시키는 효과를 나타내었다.

건조공기 조건에서의 마찰 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 건조공기 조건에서는 0 at%, 0.5 at% 및 2.0 at%의 실리콘이 첨가된 조건에서 대체로 0.08 이하의 낮고 안정한 마찰계수를 나타내었으며, 그 값은 실리콘 첨가량에 관계없이 동일하였다. 9.5 at%의 실리콘이 첨가된 Si-DLC 필름의 경우 0.05 이하의

Table 2. Test conditions

Test Conditions	Specimen	
	Ball	Si Wafer
Roughness, Ra (nm)	10	3
Coating thickness (nm)	-	1000
Speed (mm/sec)	100	
Si incorporated (at%)	0, 0.5, 2, 9.5	
Normal force (N)	9.8	
Lubrication	Dry	
Environments	Ambient air, Dry air, Vacuum (6 × 10 ⁻⁵ Torr)	
Temperature	Room temperature	

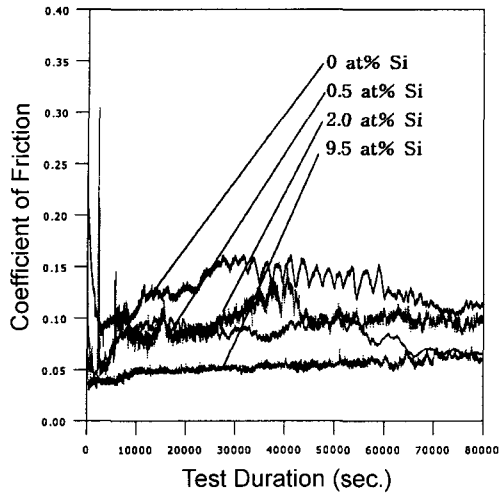


Fig. 2. Friction behavior in ambient air.

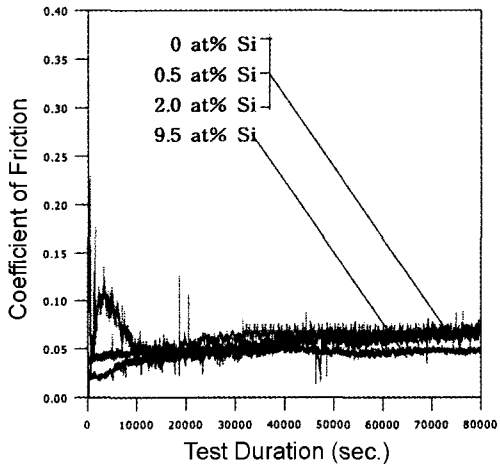


Fig. 3. Friction behavior in dry air.

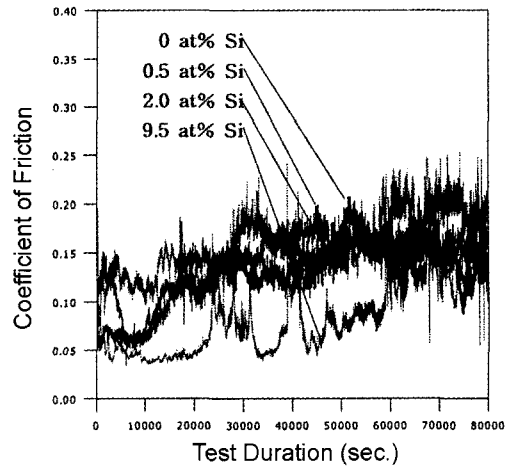


Fig. 4. Friction behavior in vacuum.

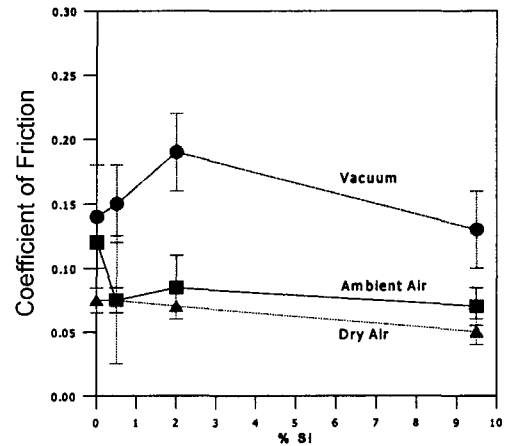


Fig. 5. Coefficients of friction in vacuum, ambient air and dry air.

낮은 마찰계수를 나타냄을 알 수 있었다.

진공(6×10^{-5} Torr)중에서의 마찰 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 진공 중에서 마찰 실험한 경우 대기 조건이나 건조공기 조건보다 마찰계수가 높고 불규칙한 거동을 나타냄을 알 수 있었다.

각각의 조건에 대한 마찰, 마모, 접촉부 표면 형상, 접촉 표면의 화학특성 분석을 통하여 Si-DLC 필름의 마찰 특성에 미치는 환경변화의 영향을 고찰하였다.

먼저, 각각의 조건에 대한 마찰계수를 종합하여 Fig. 5에 나타내었다. 이로부터 마찰계수는 건조공기, 대기, 진공조건의 순서로 나타남을 알 수 있었다.

마모특성을 고찰하기 위하여 각각의 조건에 대한 시편 볼과 Si-DLC 필름이 코팅된 실리콘웨이퍼의 마

멸율(linear wear rate)을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 이때, 마멸율은 마모깊이(높이)를 상대운동거리로 나눈 값을 사용하였다.

대기, 건조공기 및 진공조건에서 시편 볼의 경우 마찰계수가 증가하면 볼 접촉부의 마모량도 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와는 반대로 Si-DLC가 코팅된 시편 디스크 표면의 경우 마찰계수가 증가하면 접촉부의 마모량은 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

2 at%의 실리콘이 첨가된 DLC 필름을 마찰 실험한 후의 볼과, Si-DLC 필름 코팅된 실리콘 웨이퍼의 접촉부 표면 형상을 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 나타내었다. 볼 접촉 표면의 경우 대기 조건에서 마모입자가 접촉면에 물질 전이층을 형성한 것을 알 수 있었

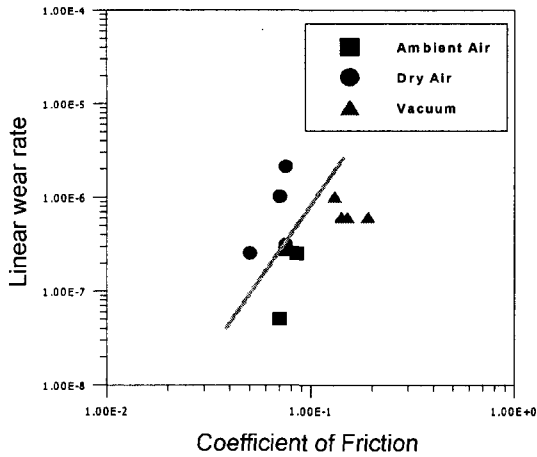


Fig. 6. Coefficient of friction vs. linear wear rate of ball.

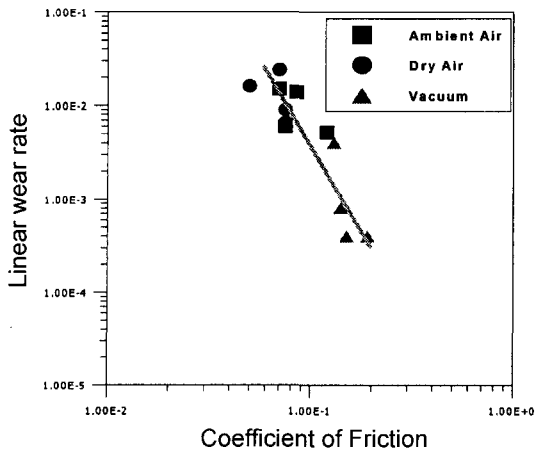
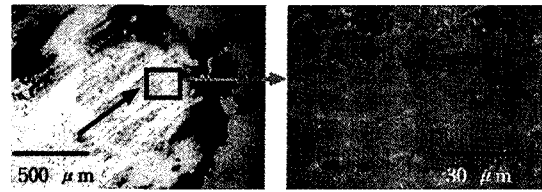


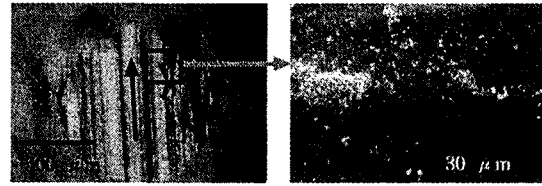
Fig. 7. Coefficient of friction vs. linear wear rate of track.

으며, 따라서 Fig. 6에서 나타난 볼의 낮은 마모량은 볼 표면에 형성된 물질 전이층이 볼과 트랙의 직접적인 접촉을 막아주는 보호층(protective layer)의 역할을 하여 나타난 것으로 사료된다. 건조공기 조건과 진공 조건의 경우 볼 접촉 표면에 물질전이층이 발달하지 않은 것을 알 수 있었는데 특징적인 사실은 건조공기 조건의 경우 볼 표면에 마찰방향과 평행한 띠모양이 형성되어있는 것을 관찰할 수 있었으며 이를 확대하여본 결과 직경 1 μm 정도의 미세한 마모입자가 뭉침 없이 마찰면과 평행하게 배열되어 띠 모양을 형성한 것으로 나타났다.

Si-DLC 필름 코팅된 실리콘웨이퍼의 접촉부 표면의 경우 건조공기조건에서 마찰트랙중심부의 마모입



(a) in ambient air



(b) in dry air



(c) in vacuum (6×10^{-5} Torr)

Fig. 8. Tested ball surfaces (the sliding direction is shown by black arrow).

자가 대기조건의 경우보다 많았고 진공실험 조건에서는 이것이 나타나지 않았다. 이를 1만배로 확대한 결과 건조공기 조건의 경우 트랙 중심부의 마모입자는 직경 1 μm 이하의 것들이 대부분이었으며 마모입자의 영김은 찾아볼 수 없었다. 이들의 구름운동이 시편볼과 Si-DLC 접촉면에서의 마찰계수를 낮추었을 것이라고 사료되었다. 대기조건 실험시편의 경우 마모입자가 마모트랙 중심부에는 수가 많지 않았으며 또한 입자 영김이 일어났음을 알 수 있었다. 이로부터, 이들의 구름은 건조공기 조건보다 어렵게 된다. 따라서 마찰계수는 건조공기 조건보다 증가하게 되며 그 안정성(stability)도 감소되게 된다. 진공중 실험시편의 경우 진공중에서만 나타나는 roll 모양의 마모입자가 나타났다. 이는 Si-DLC 표면을 시편볼에 의하여 마찰시킬 때 Si-DLC 표면이 밀리면서 형성된 입자가 떨어져서 형성된 것으로 이러한 입자를 형성하기 위하여 필요한 에너지 외에 마찰 시 이를 소성변형시키기 위하여 에너지가 필요하므로 대체로 마찰계수가 높게된다고 사료된다[8].

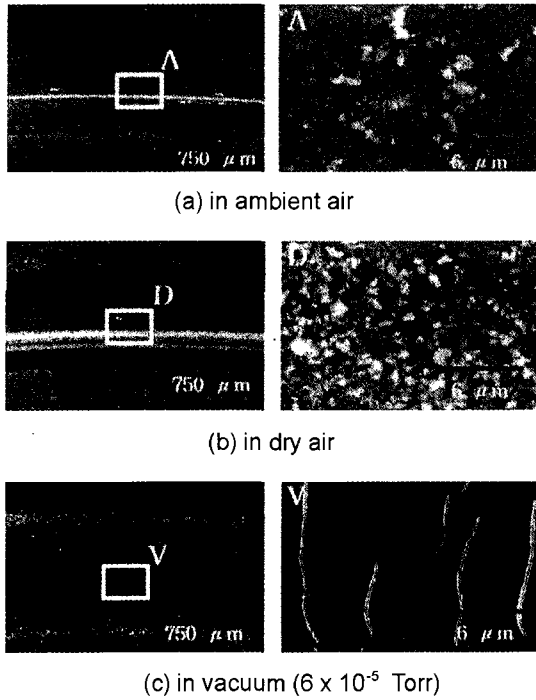


Fig. 9. Tested Si-DLC track surfaces.

이러한 이유로 접촉면에 게재된 마멸입자(debris)는 마찰계수에 직접적 영향을 미치게 되므로 이들이 어떤 화학적 조성을 가지는지 알아보는 것이 중요하다. Fig. 10에 9.5 at% 실리콘이 함유된 DLC 필름과 강구의 마찰면에 대한 오제이 전자분광분석(Auger Electron Analysis) 결과를 나타내었다. 이때, 산화물의 중요성으로부터 산소 peak intensity를 1로 normalize하여 각각의 원소의 intensity를 나타내었다. 실험조건을 진공, 대기, 건조공기의 순서로 바꿈에 따라 볼과 Si-DLC 접촉 표면에서 철(Fe)의 양은 감소되어 나타나지 않게 됨을 알 수 있었다. 이는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 진공조건에서 대기 및 건조공기 조건보다 마찰계수가 높았고, 또한 마찰 계수가 높은 경우 Fig. 6에 나타난 바와 같이 볼의 마모가 크게 나타났음을 볼 때 Fig. 10의 오제이 전자분광분석 결과는 이와 잘 일치함을 보여주고 있다.

반대로 실험 조건을 진공, 대기 건조공기의 순서로 변화시키에 따라서 볼 및 트랙면에서 나타나는 실리콘의 양은 증가함을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 9의 Si-DLC 마모 트랙에서 중심부에 나타난 마모입자는 Si-C-O계의 화합물임을 알 수 있었으며 이것이 마찰계면에 게재하여 마찰계수를 낮추었음을 알 수

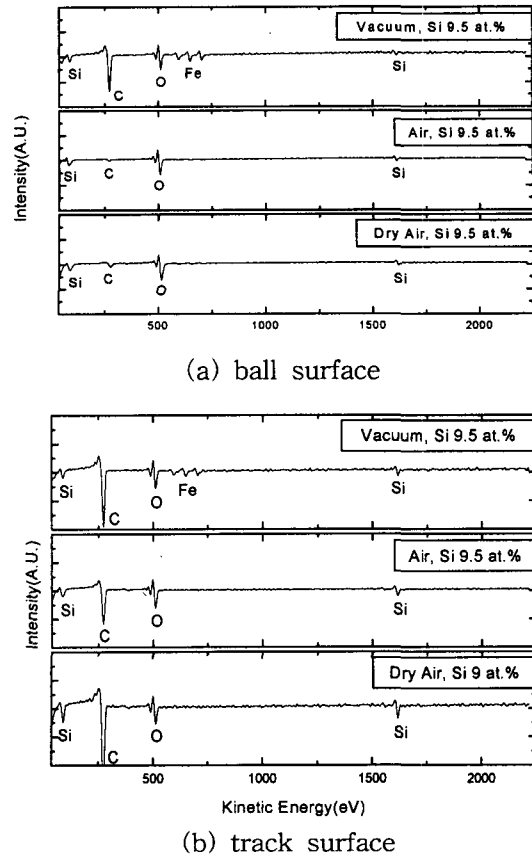


Fig. 10. Auger spectra of the ball and track surfaces.

있었다. 따라서 전술한 바와 같이 마찰계면에 게재하여 구름운동을 함으로서 마찰계수를 저감시킨 마모입자는 Si-C-O계의 화합물이었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

이상과 같은 실험에 의하여 다음의 결론을 도출하였다.

- (1) 실험환경의 변화는 Si-DLC 필름과 강구의 마찰특성에 큰 영향을 미친다.
- (2) 이러한 마찰특성의 변화는 실리콘계 산화물의 형성과 밀접한 관계가 있다.
- (3) 건조공기 조건에서 마찰계수가 가장 낮은 이유는 습기의 부재로 마모입자들의 엉김이 일어나지 않아 시편볼 선단에 prow를 형성하는 대신 마찰면에 게재하여 구름운동을 통한 마찰 저감 효과를 나타내었기 때문이다.

후 기

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업으로 지정된 저마찰 마찰연구실의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Robertson, "Properties of diamond-like carbon," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 50, pp. 185-203, 1992.
2. A. Erdemire, M. Switala, R. Wei and O. Wilbur, "A tribological investigation of the graphite-to-diamond-like behavior of amorphous carbon films ion beam deposited on ceramic substrates," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 50, pp. 17-23, 1991.
3. E. W. Roberts, "Thin Solid Lubricant Films in Space," *Tribology International*, Vol. 23, No. 2, pp. 95-104, 1990.
4. J. Franks, K. Enke and A. Richardt, "Diamond-like carbon-properties and applications," *Metals and materials*, Nov., pp. 695-700, 1990.
5. K. Oguri and T. Arai, "Low friction coatings of diamond-like carbon with silicon prepared by plasma assisted chemical vapor deposition," *J. Mater. Res.*, Vol. 5, No. 11, pp. 259-268, 1991.
6. K. Oguri and T. Arai, "Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 47, pp. 710-721, 1991.
7. 공호성, 윤의성, 권오관 외, "진공 및 특수 환경 분위기에서 사용하기 위한 마찰 및 마모 시험 장치," 대한민국특허, 출원번호 제 94-10027호, 1994.
8. K. Y. Eun, K-R. Lee, E-S. Yoon and H. Kong, "Effect of wear debris on the tribological behavior of diamond-like carbon films," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 86-87, pp. 569-574, 1996.